

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2021年5月6日 (06.05.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/082140 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 29/72 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 29/86 (2006.01) *B01D 53/56* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/120867

(22) 国际申请日: 2019年11月26日 (26.11.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
 201911034501.0 2019年10月29日 (29.10.2019) CN

(71) 申请人: 山东国瓷功能材料股份有限公司 (SHANDONG SINOCERA FUNCTIONAL MATERIAL CO., LTD) [CN/CN]; 中国山东省东营市经济技术开发区辽河路24号, Shandong 257091 (CN)。

(72) 发明人: 宋锡滨 (SONG, Xibin); 中国山东省东营市经济技术开发区辽河路24号, Shandong 257091 (CN)。 张兵 (ZHANG, Bing); 中国山东省东营市经济技术开发区辽河路24号, Shandong 257091 (CN)。 张曦 (ZHANG, Xi); 中国山东省东营市经济技术开发区辽河路24号, Shandong 257091 (CN)。

(74) 代理人: 北京君慧知识产权代理事务所 (普通合伙) (BEIJING JUNHUI INTELLECTUAL PROPERTY AGENT OFFICE (ORDINARY PARTNERSHIP)); 中国北京市海淀区北四环西路66号中国技术交易大厦A座1228-1230室, Beijing 100080 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,

(54) Title: CU-CHA COPPER-CONTAINING MOLECULAR SIEVE, AND CATALYST AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 含铜分子筛Cu-CHA及其催化剂、应用

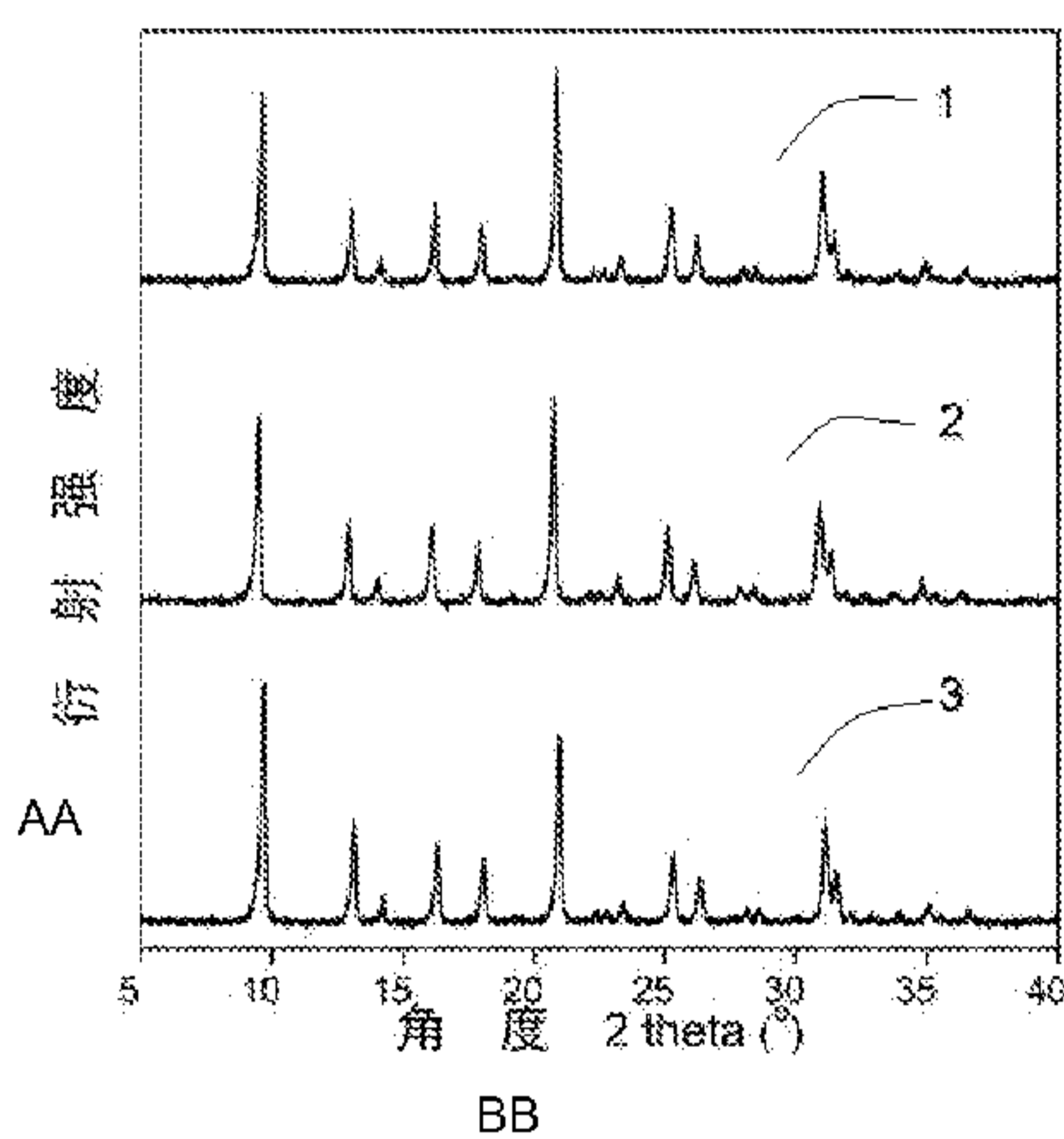


图 1

AA Diffraction intensity
 BB Angle 2 theta (°)

(57) Abstract: Disclosed are a Cu-CHA copper-containing molecular sieve, and a catalyst thereof and the use thereof in the treatment of diesel vehicle exhaust gas, belonging to the field of catalytic materials. The Cu-CHA copper-containing molecular sieve is composed of a zeolite with a CHA skeleton structure containing silicon, aluminum elements and 1.65-3.05 wt% of Cu, the Cu-CHA molecular sieve also comprises 0.5-1.5 wt% of boron, and the Cu-CHA molecular sieve has an acidity amount of 0.25-0.98 mmol/g. The Cu-CHA molecular sieve has an acid density as high as 0.25-0.98 mmol/g and a Cu content as low as 1.65-3.05 wt%. When used as a catalyst for the selective catalytic reduction of ammonia, same has an excellent NH₃ storage capacity, a good low-temperature activity, and no generation of a CuO_x species in a high-temperature section, thus preventing a reduction in high-temperature

WO 2021/082140 A1

GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

activity caused by non-selective oxidation of NH_3 . The Cu-CHA molecular sieve catalysts exhibit an excellent catalytic activity in a wider temperature window, have both a low temperature and high temperature activity, still exhibit a good catalytic activity after being subjected to a hydrothermal aging treatment, and have a significant performance advantage when applied to a diesel vehicle exhaust gas treatment process.

(57) 摘要: 一种含铜分子筛Cu-CHA及其催化剂和在柴油车尾气处理中的应用, 属于催化材料领域。该含铜分子筛Cu-CHA, 其组成包含硅、铝元素和1.65-3.05wt%的Cu的具有CHA骨架结构的沸石, 所述Cu-CHA分子筛中还包括0.5-1.5wt%的硼, 所述Cu-CHA分子筛酸量为0.25-0.98mmol/g。所述Cu-CHA分子筛的酸密度高达0.25-0.98mmol/g和Cu含量低至1.65-3.05wt%, 其作为氨选择性催化还原的催化剂, 具有优异的 NH_3 储存能力和良好的低温活性, 同时, 在高温段不存在CuOx物种的生成, 避免了由于 NH_3 的非选择性氧化带来的高温活性降低。Cu-CHA分子筛催化剂在较宽的温度窗口中都表现出优异的催化活性, 兼顾低温和高温活性, 经过水热老化处理后仍然表现出良好的催化活性, 将其应用于柴油车尾气处理过程中具有显著的性能优势。

含铜分子筛 Cu-CHA 及其催化剂、应用

5 本申请要求于 2019 年 10 月 29 日提交中国专利局、申请号为 201911034501.0、发明名称为“含铜分子筛 Cu-CHA 及其催化剂、应用”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

10 本申请涉及一种含铜分子筛 Cu-CHA 及其制备方法、包含含铜分子筛 Cu-CHA 的催化剂和该催化剂在机动车尾气处理中的应用，特别是在柴油车尾气处理中的应用，属于催化材料领域。

背景技术

15 柴油车尾气中包括一氧化碳 (CO)，碳氢化合物 (HC)，颗粒物 (PM) 和氮氧化物 (NO_x) 四种主要污染物。其中，NO_x 可能引起雾霾，光化学烟雾和臭氧层破坏。2017 年我国汽车保有量达到 2.08 亿辆，柴油车只占其中 9.4%，但是柴油车排放的 NO_x 约为汽车排放 NO_x 总量的 70%。氨选择性催化还原 (NH₃-SCR) 是当前公认的主流柴油车尾气 NO_x 处理技术。

20 催化剂是 NH₃-SCR 技术的核心，借鉴固定源脱硝领域的成功经验，钒系催化剂成为第一代柴油车尾气脱硝催化剂。钒系催化剂具有 NO 转化率高，耐硫性能优异以及成本低等诸多优势，但是由于其温度窗口窄，高温性能差以及活性组分钒具有生物毒性等劣势，已经无法满足国六阶段排放标准的要求。过渡金属负载的分子筛基催化剂由于其活性高，热和水热稳定性优异以及不包含
25 有毒组分等优势被认为是国六阶段柴油车尾气 NH₃-SCR 技术的理想催化剂。

沸石是由重复的 TO₄ 四面体单元(或四面体单元的组合)构成的结晶态或准结晶态铝硅酸盐，其中 T 最通常为 Si 和 Al。这些单元连接在一起形成分子大小的具有规则的晶体内空穴和/或通道的骨架。已经合成了多种类型的合成沸

石，和每种均具有基于四面体单元独特排布的独特骨架。规则上，每一种拓扑类型均被国际沸石协会(IZA)指定有独特的三字母代号(例如“CHA”)。

Cu 交换的 CHA 型硅铝分子筛基催化剂由于其良好的低温活性和水热稳定性已经实现柴油车尾气 NH₃-SCR 过程的商业化应用。一般地，柴油车正常工
5 况下的尾气温度约为 200~450°C，冷启动阶段尾气温度低于 200°C，当前端的颗粒捕集器 (DPF) 再生时，进入 SCR 模块的尾气瞬时温度能达到 700°C。因此，在大幅度变动的温度窗口均表现出良好的 NO_x 转化率是 SCR 催化剂重要的性能指标之一。

针对低温活性的提升问题，现有技术的策略是提高 CHA 分子筛的 Cu 负载
10 量，但是这种做法往往导致催化剂高温活性的降低。这是因为，在高负载量情况下部分 Cu 物种在高温条件下会转化成 CuO_x，这些 CuO_x 对 NO_x 的转化不具备催化活性，但是能够催化 NH₃ 的非选择性氧化，从而造成催化剂高温活性降低。另外，在高负载量条件下，Cu-CHA 分子筛催化剂在使用过程中会由于
15 Cu 物种的转变而造成催化活性的不可逆失活。

15

发明内容

为了解决上述问题，提供了一种含铜分子筛 Cu-CHA 及其催化剂和在柴油
车尾气处理中的应用。本申请的 Cu-CHA 分子筛的酸密度高达 0.25-0.98mmol/g
和 Cu 含量低至 1.65-3.05wt%，其作为氨选择性催化还原 (简称 SCR) 的催化
20 剂，具有优异的 NH₃ 储存能力和良好的低温活性，同时高温段不存在 CuO_x
物种的生成，避免了由于 NH₃ 的非选择性氧化带来的高温活性降低。Cu-CHA
分子筛催化剂在较宽的温度窗口中都表现出优异的催化活性，兼顾低温和高温
活性，经过水热老化处理后仍然表现出良好的催化活性，将其应用于柴油车尾
气处理过程中具有显著的性能优势。

25 根据本申请的一个方面，提供了一种含铜分子筛 Cu-CHA，其包含硅元素、
铝元素和 1.65-3.05wt% 的 Cu 的包括 CHA 骨架结构的硅铝酸盐沸石，所述
Cu-CHA 分子筛中还包括 0.5-1.5wt% 的硼，所述 Cu-CHA 分子筛酸量为

0.25-0.98mmol/g。进一步地，所述 Cu-CHA 分子筛的酸量为范围的下限选自 0.3mmol/g、0.35mmol/g、0.4mmol/g、0.45mmol/g、0.5mmol/g、0.55mmol/g、0.6mmol/g、0.65mmol/g、0.7mmol/g、0.75mmol/g、0.8mmol/g、0.85mmol/g、0.9mmol/g 或 0.95mmol/g，上限选自 0.3mmol/g、0.35mmol/g、0.4mmol/g、0.45mmol/g、0.5mmol/g、0.55mmol/g、0.6mmol/g、0.65mmol/g、0.7mmol/g、0.75mmol/g、0.8mmol/g、0.85mmol/g、0.9mmol/g 或 0.95mmol/g。优选地，其包含 1.95-3.05wt%Cu 的包括 CHA 骨架结构的沸石。

可选地，所述 Cu-CHA 分子筛中的 Cu 含量为 1.95-3.02wt%，所述 Cu-CHA 分子筛的酸量为 0.65-0.96mmol/g。

10 可选地，所述硼含量范围的下限选自 0.7wt%、0.9wt%、1.1wt% 或 1.3wt%，上限选自 0.7wt%、0.9wt%、1.1wt% 或 1.3wt%。

可选地，所述硼原子位于沸石的骨架上。

可选地，所述 Cu-CHA 分子筛中的二氧化硅与氧化铝的摩尔比为 13-28。

可选地，所述 Cu-CHA 分子筛中的二氧化硅与氧化铝的摩尔比为 18-24。

15 进一步地，所述二氧化硅与氧化铝的摩尔比范围的下限选自 19、20、21、22 或 23，上限选自 19、20、21、22 或 23。

可选地，所述 Cu-CHA 分子筛还包含未与铜离子交换的金属，未离子交换的金属的含量小于 1000ppm；所述未离子交换的金属选自碱金属中的至少一种。进一步地，所述未离子交换的金属的含量小于 500ppm。更进一步地，所述未离子交换的金属的含量小于 100ppm。

20 优选地，所述未离子交换的金属为钠或钾。更优选地，所述未离子交换的金属为钠。

可选地，所述 Cu-CHA 分子筛的晶粒大小为 0.2~3 μm 。进一步地，所述 Cu-CHA 分子筛的晶粒大小为 0.5~2.5 μm 。更进一步地，所述 Cu-CHA 分子筛的晶粒大小的范围下限选自 1 μm 、1.5 μm 或 2 μm ，所述 Cu-CHA 分子筛的晶粒大小的范围上限选自 1 μm 、1.5 μm 或 2 μm 。

可选地，所述 Cu-CHA 分子筛的比表面积不低于 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 。进一步地，所述 Cu-CHA 分子筛的比表面积大于 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

可选地，所述 Cu-CHA 分子筛的总孔容不低于 $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。进一步地，所述 Cu-CHA 分子筛的总孔容高于 $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

5 可选地，所述酸量的测试方法为氨气程序升温脱附法。

根据本申请的另一个方面，提供了一种所述的含铜分子筛 Cu-CHA 的制备方法，其包括下述步骤：

1) 提供具有 CHA 骨架结构的硅铝酸盐沸石作为 CHA 分子筛；

2) 将所述 CHA 分子筛进行 NH_4^+ 或 H^+ 交换制得初交换 CHA 分子筛；

10 3) 利用液相离子交换法将铜源引入所述初交换 CHA 分子筛，干燥、焙烧，即制得所述的 Cu-CHA 分子筛。

可选地，所述 Cu-CHA 分子筛中的 Cu 含量为 1.65-3.05wt%。

可选地，所述 CHA 分子筛的制备方法包括：

1) 将铝源、硅源、硼源、模板剂、碱和去离子水混合得到初混物；

15 2) 将步骤 1) 制得的初混物在自生压力下，在 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 晶化 12~96 h，即得所述 CHA 分子筛；

其中，所述初混物中的 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、模板剂、 OH^- 和 H_2O 的摩尔比为：1：18-32：0.8-1.7：1.8-3.8：2.4-6.5：200-380；

20 所述模板剂选自 N,N,N-三甲基氢氧化金刚烷胺、苜基三甲基胺和胆碱中的至少一种。

可选地，所述初交换 CHA 分子筛的制备方法包括：将所述 CHA 分子筛在铵溶液或酸溶液中在 $70\sim 95^\circ\text{C}$ 下混合搅拌 0.5-20h，固液分离，洗涤，干燥，得到初交换 CHA 分子筛。

25 进一步地，将步骤 1) 制得的初混物在自生压力下，在 $160\sim 170^\circ\text{C}$ 晶化 48~60 h，即得所述 CHA 分子筛。

进一步地，所述初混物中的 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、模板剂、 OH^- 和 H_2O 的

摩尔比为： 1： 20-28： 1.0-1.4： 2.2-3.2： 2.8-5.6： 280-320。

进一步地，所述模板剂为 N,N,N-三甲基氢氧化金刚烷胺。

可选地，所述 CHA 分子筛为 SSZ-13 分子筛。

可选地，所述铜源选自乙酸铜、硝酸铜和硫酸铜中的至少一种。

5 可选地，所述液相离子交换的温度为 20~90°C。进一步地，所述液相离子交换的温度为 50~80°C。

可选地，所述液相离子交换的时间为 0.5~24 h。进一步地，所述液相离子交换的时间为 2~7 h。

根据本申请的又一个方面，提供了一种催化剂，其包括 Cu-CHA 分子筛；

10 所述 Cu-CHA 分子筛选自任一所述的 Cu-CHA 分子筛、根据任一所述方法制备得到的 Cu-CHA 分子筛中的至少一种。

可选地，所述催化剂包括所述的 Cu-CHA 分子筛沉积在所述蜂窝状基材上。

优选地，所述蜂窝状基材选自壁流式基材或流通式基材。

15 可选地，所述的催化剂，还包括粘结剂，所述粘结剂为二氧化锆基粘结剂。

根据本申请的再一个方面，提供了一种所述的催化剂在氨选择性催化还原中的应用。

根据本申请的再一个方面，提供了一种废气处理方法，包括使含 NO_x 燃烧废气与本申请任一所述的催化剂接触。

20 根据本申请的再一个方面，提供了一种废气处理装置，其包含本申请任一所述的催化剂，其中废气从柴油发动机输送到废气装置下游的位置，在此加入还原剂，并且包含了所加还原剂的废气流输送到本申请任一所述的催化剂。

本申请中，“CHA”指国际沸石协会(IZA)结构委员会确识的 CHA 拓扑类型，术语“CHA”指拓扑类型菱沸石。术语“包括 CHA 骨架”指主要结晶相为 CHA 的材料，也可以存在其它结晶态，但主结晶相包含至少约 90wt%的
25 CHA、优选至少约 95wt%的 CHA 和甚至更优选至少约 97wt%或至少约 99wt%

的 CHA 或 100% 的 CHA。

“煅烧”指在空气、氧或惰性气氛中加热材料。实施煅烧以分解金属盐、促进催化剂内的金属离子交换、将催化剂粘结至基质和从这里制备的材料的微孔中脱除模板剂。

5 “沸石”指包括氧化铝和二氧化硅构造的骨架(即重复的 SiO_4 和 AlO_4 四面体单元)的铝硅酸盐分子筛,也包括骨架结构中掺杂其它元素。在特定合成条件下,沸石可以是“硅酸的”,指铝只作为杂质存在。

本申请的有益效果包括但不限于:

10 1. 根据本申请的含铜分子筛 Cu-CHA,由于其较高的酸密度和较低的铜含量,因而具有优异的 NH_3 储存能力和良好的低温活性,同时高温段不存在 CuO_x 物种的生成,避免了由于 NH_3 的非选择性氧化带来的高温活性降低。

2. 根据本申请的 Cu-CHA 分子筛催化剂,具有更优化的酸性质,与现有的 Cu-CHA 分子筛相比,弱酸位数量有所增加,总酸量有所增加,高温条件下
15 CuO_x 的形成被显著抑制, Cu-CHA 分子筛热和水热稳定性得到改善。

3. 根据本申请的 Cu-CHA 分子筛催化剂在柴油车尾气处理的应用中, Cu-CHA 分子筛催化剂在较宽的温度窗口中都表现出优异的催化活性,兼顾低温和高温活性,将其应用于柴油车尾气处理过程中具有显著的性能优势。

20 附图说明

此处所说明的附图用来提供对本申请的进一步理解,构成本申请的一部分,本申请的示意性实施例及其说明用于解释本申请,并不构成对本申请的不当限定。在附图中:

图 1 为本申请实施例涉及的实施例 1-3 的 Cu-SSZ-13 分子筛 1-3#XRD 谱
25 图。

图 2 为本申请实施例涉及的对比例 1-3 的 Cu-SSZ-13 分子筛 D1-D3#XRD

谱图。

图3为本申请实施例涉及的对比例4的Cu-MFI分子筛催化剂D4#XRD谱图。

5 具体实施方式

下面结合实施例详述本申请，但本申请并不局限于这些实施例。

如无特别说明，本申请的实施例中的原料均通过商业途径购买。

本申请的实施例中分析方法如下：

利用日本理学Ultima IV型粉末X射线衍射仪对所得样品的晶型进行分析。

10 利用日本理学ZSX Primus II型X射线荧光光谱仪对所得样品的硅铝比和B₂O₃含量进行分析。

利用美国安捷伦公司Varian 715-ES型等离子体发射光谱仪对所得样品的Cu含量进行分析。

本申请的实施例中转化率计算如下：

15 NO的转化率=(反应器进口NO浓度-反应器出口NO浓度)/(反应器进口NO浓度)*100%

本申请的实施例中，NO转化率基于氮摩尔数进行计算。

本申请的实施例以Cu-SSZ-13分子筛为例进行说明Cu-CHA分子筛的性能，但不限于Cu-SSZ-13分子筛。

20 根据本申请的一种实施方式，首先通过水热合成制备Na-SSZ-13分子筛，然后对其进行铵交换得到NH₄-SSZ-13分子筛，最后对其进行铜的液相离子交换，得到Cu-SSZ-13分子筛。

实施例1 Cu-SSZ-13分子筛1#

25 将220.0克25wt%的N,N,N-三甲基氢氧化金刚烷胺加入215.0克去离子水中，混合均匀，再向其中加入5.6克氢氧化钠，搅拌至充分溶解，再将12.4克氢氧化铝，充分混合，再向其中加入5.8克硼酸，最后向其中加入100.0克固

体硅胶，充分搅拌 2h。将上述混合物转移至带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中，置于 170°C 烘箱中晶化 48 小时，取出，淬冷，对晶化产物进行固液分离，洗涤，干燥和焙烧，得到 Na-SSZ-13 分子筛 1#。

然后对其进行铵交换，用 1mol/L 氯化铵溶液以固液比 1:10 的比例对上述 Na-SSZ-13 分子筛在 90°C 进行 2h 交换，之后进行固液分离，洗涤，干燥，得到初交换 NH₄-SSZ-13 分子筛 1#。

称取 76.8g Cu(NO₃)₂·H₂O 溶于 1000 mL 去离子水，制成硝酸铜水溶液，称取 100 g 上述步骤中所得 NH₄-SSZ-13 型硅铝分子筛，加入上述硝酸铜溶液中，用硝酸将上述混合物的 pH 值调节至 4.5~5.0 之间，然后将上述混合物置于 60°C 搅拌 6h，抽滤干燥，最后于 550~600°C 空气气氛中焙烧 4h，得到 Cu-SSZ-13 分子筛 1#。

所得 Cu-SSZ-13 分子筛 1# 的 SiO₂/Al₂O₃=19.8，铜含量为 Cu=2.30wt%，硼含量为 B₂O₃=0.94wt%，酸量为 0.88 mmol/g。

实施例 2 Cu-SSZ-13 分子筛 2#

将 161.0 克 25wt% 的 N,N,N-三甲基氢氧化金刚烷胺加入 269.4 克去离子水中，混合均匀，再向其中加入 3.6 克氢氧化钠，搅拌至充分溶解，再将 25.0 克偏铝酸钠，充分混合，再向其中加入 2.4 克硼酸，最后向其中加入 100.0 克固体硅胶，充分搅拌 2h。将上述混合物转移至带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中，置于 160°C 烘箱中晶化 60 小时，取出，淬冷，对晶化产物进行固液分离，洗涤，干燥和焙烧，得到 Na-SSZ-13 分子筛 2#。

然后对其进行铵交换，用 1mol/L 氯化铵溶液以固液比 1:10 的比例对上述 Na-SSZ-13 分子筛在 90°C 进行 2h 交换，之后进行固液分离，洗涤，干燥，得到初交换 NH₄-SSZ-13 分子筛 2#。

称取 63.5g Cu(CH₃COO)₂·H₂O 溶于 1000 mL 去离子水，制成乙酸铜水溶液，称取 100g 上述步骤中所得 NH₄-SSZ-13 型硅铝分子筛，加入上述乙酸铜溶液中，用硝酸将上述混合物的 pH 值调节至 4.5~5.0 之间，然后将上述混合物置于 80°C

搅拌 3h, 抽滤干燥, 最后于 550~600°C 空气气氛中焙烧 4h, 得到 Cu-SSZ-13 分子筛 2#。

所得 Cu-SSZ-13 分子筛 2# 的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=14.6$, 铜含量为 $\text{Cu}=3.02\text{wt}\%$, 硼含量为 $\text{B}_2\text{O}_3=0.82\text{wt}\%$, 酸量为 0.96 mmol/g 。

5 实施例 3 Cu-SSZ-13 分子筛 3#

将 136.0 克 25wt% 的 N,N,N-三甲基氢氧化金刚烷胺溶液加入 20.0 克去离子水中, 混合均匀, 再向其中加入 7.0 克氢氧化钠, 搅拌至充分溶解, 再将 7.2 克拟薄水铝石, 充分混合, 再向其中加入 1.6 克硼酸, 最后向其中加入 320.0 克固含量为 30% 的硅溶胶, 充分搅拌 2h。将上述混合物转移至带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 置于 170°C 烘箱中晶化 60 小时, 取出, 淬冷, 对晶化产物进行固液分离, 洗涤, 干燥和焙烧, 得到 Na-SSZ-13 分子筛 3#。

然后对其进行铵交换, 用 1mol/L 氯化铵溶液以固液比 1:10 的比例对上述 Na-SSZ-13 分子筛 3# 在 90°C 进行 2h 交换, 之后进行固液分离, 洗涤, 干燥, 得到初交换 $\text{NH}_4\text{-SSZ-13}$ 分子筛 3#。

称取 78.9g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1000 mL 去离子水, 制成硫酸铜水溶液, 称取 100 g $\text{NH}_4\text{-SSZ-13}$ 型硅铝分子筛, 加入上述硫酸铜溶液中, 用硝酸将上述混合物的 pH 值调节至 4.5~5.0 之间, 然后将上述混合物置于 80°C 搅拌 3h, 抽滤干燥, 最后于 550~600°C 空气气氛中焙烧 4h, 得到 Cu-SSZ-13 分子筛 3#。

所得 Cu-SSZ-13 分子筛 3# 的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=27.2$, 铜含量为 $\text{Cu}=1.95\text{wt}\%$, 硼含量为 $\text{B}_2\text{O}_3=0.53\text{wt}\%$, 酸量为 0.65mmol/g 。

实施例 4 Cu-SSZ-13 分子筛 1-3# 的表征

实施例 1 制备的 Cu-SSZ-13 分子筛 1# 的 XRD 图如图 1 中的 1 线, 实施例 2 所制备的 Cu-SSZ-13 分子筛 2# 的 XRD 图如图 1 中的 2 线, 实施例 3 所制备的 Cu-SSZ-13 分子筛 3# 的 XRD 图如图 1 中的 3 线, 实施例 1-3 所制备的 Cu-SSZ-13 分子筛 1-3# 的 XRD 峰数据如表 1 所示。

表 1

| Cu-SSZ-13 分子筛 1# | | Cu-SSZ-13 分子筛 2# | | Cu-SSZ-13 分子筛 3# | |
|------------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|
| 2theta (°) | 相对强度 (%) | 2theta (°) | 相对强度 (%) | 2theta (°) | 相对强度 (%) |
| 9.54 | 91.34% | 9.64 | 94.09% | 9.69 | 100.00% |
| 14.05 | 14.84% | 14.18 | 13.80% | 14.26 | 13.32% |
| 16.11 | 36.93% | 16.23 | 40.14% | 16.33 | 35.22% |
| 17.88 | 31.27% | 18.01 | 30.82% | 18.07 | 28.94% |
| 20.75 | 100.00% | 20.9 | 100.00% | 20.96 | 80.09% |
| 25.09 | 35.87% | 25.24 | 38.17% | 25.32 | 30.93% |
| 26.1 | 22.97% | 26.25 | 25.27% | 26.36 | 21.13% |
| 30.86 | 45.05% | 30.98 | 48.03% | 31.12 | 45.64% |
| 30.92 | 50.88% | 31.01 | 55.56% | 31.18 | 37.67% |

由表 1 可知，实施例 1-3 所制备的 Cu-SSZ-13 分子筛 1-3# 其 XRD 结果均符合 CHA 骨架结构的特征峰，未发现归属于铜的氧化物的特征峰；随着 SiO₂/(Al₂O₃+B₂O₃) 的增加，特征峰的 2theta 位置逐渐减小。

对比例 1 Cu-SSZ-13 分子筛 D1#

按照实施例 1 所述过程合成初交换 NH₄-SSZ-13 分子筛 D1#，其中氢氧化铝的加入量从 12.4 克改变为 20.2 克，其他条件不变。

按照实施例 1 所述过程采用液相离子交换法向上述所得初交换 NH₄-SSZ-13 分子筛 D1# 中引入 Cu，实验条件与实施例 1 中所述条件完全一致。

所得 Cu-SSZ-13 分子筛 D1# 的 SiO₂/Al₂O₃=10.8，铜含量为 Cu=2.18wt%，硼含量为 B₂O₃=0.89wt%，酸量为 1.07mmol/g。

对比例 2 Cu-SSZ-13 分子筛 D2#

按照实施例 1 所述过程合成初交换 NH₄-SSZ-13 分子筛 D2#，硼酸的加入量从 5.8 克变为 0 克，其他条件不变。

按照实施例 1 所述过程采用液相离子交换法向上述所得初交换 NH₄-SSZ-13 分子筛 D2# 中引入 Cu，实验条件与实施例 1 所述条件完全一致。

所得 Cu-SSZ-13 分子筛 D2# 的 SiO₂/Al₂O₃=19.4，铜含量为 Cu=2.23wt%，硼含量为 B₂O₃=0wt%，酸量为 0.46 mmol/g。

对比例 3 Cu-SSZ-13 分子筛 D3#

按照实施例 1 所述过程合成初交换 NH₄-SSZ-13 分子筛 1#, 实验条件与实施例 1 所述条件完全一致。

称取 127.0g Cu(CH₃COO)₂·H₂O 溶于 1000 mL 去离子水, 制成乙酸铜水溶液, 称取 100 g 上述步骤中合成所得 NH₄-SSZ-13 型硅铝分子筛, 加入上述乙酸铜溶液中, 然后将上述混合物置于 60°C 搅拌 6h, 抽滤干燥, 最后于 550~600°C 空气气氛中焙烧 4h, 得到 Cu-SSZ-13 分子筛 D3#。

所得 Cu-SSZ-13 分子筛 D3#的 SiO₂/Al₂O₃=19.2, 铜含量为 Cu=3.24wt%, 硼含量为 B₂O₃=0.92wt%, 酸量为 0.56 mmol/g。

10 对比例 4 Cu-MFI 分子筛 D4#

将 260.0 克 25wt%的四丙基氢氧化胺加入 237.0 克去离子水中, 混合均匀, 再将 13.5 克偏铝酸钠加入, 充分混合, 再向其中加入 5.8 克硼酸, 最后向其中加入 100.0 克固体硅胶, 充分搅拌 2h。将上述混合物转移至带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 置于 170°C 烘箱中晶化 72 小时, 取出, 淬冷, 对晶化产物进行固液分离, 洗涤, 干燥和焙烧, 得到 Na-MFI 分子筛。

然后对其进行铵交换, 用 1mol/L 氯化铵溶液以固液比 1:10 的比例对上述 Na-MFI 分子筛在 90°C 进行 2h 交换, 之后进行固液分离, 洗涤, 干燥, 得到 NH₄-MFI 分子筛;

称取 63.5gCu(CH₃COO)₂·H₂O 溶于 1000 mL 去离子水, 制成乙酸铜水溶液, 称取 100g NH₄-MFI 型硅铝分子筛, 加入上述乙酸铜溶液中, 用硝酸将上述混合物的 pH 值调节至 4.5~5.0 之间, 然后将上述混合物置于 80°C 搅拌 3h, 抽滤干燥, 最后于 550~600°C 空气气氛中焙烧 4h, 得到 Cu-MFI 分子筛 D4#。

所得 Cu-MFI 分子筛 D4#的 SiO₂/Al₂O₃=27.9, 铜含量为 Cu=2.28wt%, 硼含量为 B₂O₃=0.86wt%, 酸量为 0.49 mmol/g。

25 对比例 5 Cu-SSZ-13 分子筛 D1-D3#的表征

对比例 1 制备的 Cu-SSZ-13 分子筛 D1#的 XRD 图如图 2 中的 1 线, 对比

例 2 所制备的 Cu-SSZ-13 分子筛 D2# 的 XRD 图如图 2 中的 2 线, 对比例 3 所制备的 Cu-SSZ-13 分子筛 D3# 的 XRD 图如图 2 中的 3 线, 对比例 1-3 所制备的 Cu-SSZ-13 分子筛 D1-3# 的 XRD 峰数据如表 2 所示。

表 2

| Cu-SSZ-13 分子筛 D1# | | Cu-SSZ-13 分子筛 D2# | | Cu-SSZ-13 分子筛 D3# | |
|-------------------|---------|-------------------|---------|-------------------|---------|
| 2theta | 相对强度 | 2theta | 相对强度 | 2theta | 相对强度 |
| 9.62 | 100.00% | 9.56 | 100.00% | 9.59 | 91.96% |
| 14.11 | 15.35% | 14.06 | 14.52% | 14.12 | 14.96% |
| 16.20 | 41.32% | 16.13 | 40.46% | 16.21 | 39.51% |
| 17.98 | 32.72% | 17.94 | 30.18% | 17.91 | 29.02% |
| 20.81 | 90.73% | 20.80 | 98.37% | 20.82 | 100.00% |
| 25.18 | 36.26% | 25.18 | 36.54% | 25.12 | 33.93% |
| 26.25 | 23.61% | 26.18 | 22.19% | 26.20 | 24.33% |
| 30.99 | 54.81% | 30.96 | 47.96% | 30.97 | 53.13% |
| 31.01 | 47.39% | 31.99 | 42.09% | 31.00 | 54.46% |

5 由表 2 可知, 对比例 1-3 所制备的 Cu-SSZ-13 分子筛 D1-3# 其 XRD 结果均符合 CHA 骨架结构的特征峰, 未发现归属于铜的氧化物的特征峰; 其中分子筛 D1# 的 $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3)$ 最低, 相应地特征峰的 2theta 角度值最大, D2# 的 $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3)$ 最高, 相应的特征峰的 2theta 角度值最小。

对比例 6 Cu-MFI 分子筛 D4# 的表征

10 对比例 4 制备的 Cu-SSZ-13 分子筛 D4# 的 XRD 图如图 3, Cu-SSZ-13 分子筛 D4# 的 XRD 峰数据如表 3 所示。

表 3

| Cu-SSZ-13 分子筛 D4# | |
|-------------------|---------|
| 2theta | 相对强度 |
| 7.95 | 100.00% |
| 8.82 | 51.42% |
| 14.79 | 15.03% |
| 23.11 | 36.83% |
| 23.32 | 32.12% |
| 23.74 | 14.91% |

| | |
|-------|--------|
| 23.96 | 20.22% |
| 24.43 | 14.19% |

由表 3 可知, 对比例 4 所制备的 Cu-MFI 分子筛 D4#其 XRD 结果均符合 MFI 骨架结构的特征峰, 未发现归属于铜的氧化物的特征峰。

实施例 5 Cu-SSZ-13 分子筛催化剂 1-3#、Cu-SSZ-13 分子筛催化剂 D1-D3#、Cu-MFI 分子筛催化剂 D4#的制备

5 将所制得 Cu-SSZ-13 分子筛 1-3#、Cu-SSZ-13 分子筛 D1-D3#、Cu-MFI 分子筛 D4#分别进行研磨、过筛, 取 80~100 目颗粒大小作为催化剂样品, 分别记为 Cu-SSZ-13 分子筛催化剂 1-3#、Cu-SSZ-13 分子筛催化剂 D1-D3#、Cu-MFI 分子筛催化剂 D4#。

10 实施例 6 Cu-SSZ-13 分子筛催化剂 1-3#、Cu-SSZ-13 分子筛催化剂 D1-D3#、Cu-MFI 分子筛催化剂 D4#的催化性能进行测试

对 Cu-SSZ-13 分子筛催化剂 1-3#、Cu-SSZ-13 分子筛催化剂 D1-D3#、Cu-MFI 分子筛催化剂 D4#的 NH₃-SCR 催化性能进行测试, 测试温度为 100-550°C, 常压, 反应空速 35000h⁻¹, NH₃ 浓度为 500ppm, NO 浓度 500ppm, 5%O₂, N₂ 作为平衡气。Cu-SSZ-13 分子筛催化剂 1-3#、Cu-SSZ-13 分子筛催化剂 D1-D3#、Cu-MFI 分子筛催化剂 D4#的 NH₃-SCR 反应中 NO 的不同温度下的转化率测试结果如表 4 所示。

表 4

| | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | B ₂ O ₃ 含量 (wt%) | Cu含量 (wt%) | 酸量 (mmol/g) | 200°C转化率 (%) | 550°C转化率 (%) |
|--------------------|--|--|------------|-------------|--------------|--------------|
| Cu-SSZ-13 分子筛催化剂1# | 19.8 | 0.94 | 2.30 | 0.88 | 98 | 47 |
| Cu-SSZ-13 分子筛催化剂2# | 14.6 | 0.82 | 3.02 | 0.96 | 92 | 52 |
| Cu-SSZ-13 分子筛催化剂3# | 27.2 | 0.53 | 1.95 | 0.65 | 89 | 61 |

| | | | | | | |
|----------------------------|------|------|------|------|----|----|
| Cu-SSZ-13 分子筛催 化剂D1# | 10.8 | 0.89 | 2.18 | 1.07 | 85 | 46 |
| Cu-SSZ-13 分子筛催 化剂D2# | 19.4 | 0 | 2.23 | 0.46 | 76 | 57 |
| Cu-SSZ-13 分子筛催 化剂D3# | 19.2 | 0.92 | 3.24 | 0.56 | 88 | 36 |
| Cu-MFI分 子筛催化 剂D4# | 27.9 | 0.49 | 2.28 | 0.49 | 46 | 37 |

由表 4 可知，根据对比例 1 制备的 Cu-SSZ-13 分子筛 D1#，其硅铝比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 10.8 明显低于根据实施例 1 制备的 Cu-SSZ-13 分子筛 1#；其酸量为 1.07mol/g，高于 Cu-SSZ-13 分子筛 1#；Cu-SSZ-13 分子筛催化剂 D1# 在 200°C 时 NO 的转化率显著低于 Cu-SSZ-13 分子筛催化剂 1#。

由表 4 可知，根据对比例 2 制备的 Cu-SSZ-13 分子筛 D2#，其不含硼；其硅铝比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与根据实施例 1 制备的 Cu-SSZ-13 分子筛 1# 相当；其酸量为 0.46mol/g，显著低于 Cu-SSZ-13 分子筛 1#；Cu-SSZ-13 分子筛催化剂 D2# 在 200°C 时 NO 的转化率显著低于 Cu-SSZ-13 分子筛催化剂 1#。

由表 4 可知，根据对比例 3 制备的 Cu-SSZ-13 分子筛 D3#，其硅铝比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与根据实施例 1 制备的 Cu-SSZ-13 分子筛 1# 相当；其硼含量与根据实施例 1 制备的 Cu-SSZ-13 分子筛 1# 相当；其 Cu 含量为 3.24wt%，明显高于 Cu-SSZ-13 分子筛 1#；Cu-SSZ-13 分子筛催化剂 D2# 在 200°C 和 550°C 时 NO 的转化率显著低于 Cu-SSZ-13 分子筛催化剂 1#。

由表 4 可知，根据对比例 4 制备的 Cu-MFI 分子筛 D4#，骨架结构为 MFI 不同于根据实施例 1 制备的 Cu-SSZ-13 分子筛 1#；Cu-MFI 分子筛催化剂 D4# 在 200°C 和 550°C 时 NO 的转化率显著低于 Cu-SSZ-13 分子筛 1#。

以上所述，仅为本申请的实施例而已，本申请的保护范围并不受这些具体实施例的限制，而是由本申请的权利要求书来确定。对于本领域技术人员来说，

本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的技术思想和原理之内所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种含铜分子筛 Cu-CHA，其特征在于，其包含硅元素、铝元素和 1.65-3.05wt% 的 Cu 的包括 CHA 骨架结构的沸石，所述 Cu-CHA 分子筛中还包
括 0.5-1.5wt% 的硼，所述 Cu-CHA 分子筛酸量为 0.25-0.98mmol/g。

5 2、根据权利要求 1 所述的含铜分子筛 Cu-CHA，其特征在于，所述 Cu-CHA
分子筛中的 Cu 含量为 1.95-3.02wt%，所述 Cu-CHA 分子筛的酸量为
0.65-0.96mmol/g。

3、根据权利要求 1 所述的含铜分子筛 Cu-CHA，其特征在于，所述硼原
子位于沸石的骨架上。

10 4 根据权利要求 1 所述的含铜分子筛 Cu-CHA，其特征在于，所述 Cu-CHA
分子筛中的二氧化硅与氧化铝的摩尔比为 13-28。

5、根据权利要求 1 所述的含铜分子筛 Cu-CHA，其特征在于，所述 Cu-CHA
分子筛还包含未与铜离子交换的金属，未离子交换的金属的含量小于
1000ppm；

15 所述未离子交换的金属选自碱金属中的至少一种。

6、根据权利要求 1 所述的含铜分子筛 Cu-CHA，其特征在于，所述 Cu-CHA
分子筛的晶粒大小为 0.2~3 μm 。

7、根据权利要求 1 所述的含铜分子筛 Cu-CHA，其特征在于，所述 Cu-CHA
分子筛的比表面积不低于 500 m^2/g 。

20 8、根据权利要求 1 所述的含铜分子筛 Cu-CHA，其特征在于，所述 Cu-CHA
分子筛的总孔容不低于 0.25 cm^3/g 。

9、根据权利要求 1 所述的含铜分子筛 Cu-CHA，其特征在于，所述酸量
的测试方法为氨气程序升温脱附法。

25 10、权利要求 1-9 中任一项所述的含铜分子筛 Cu-CHA 的制备方法，其特
征在于，其包括下述步骤：

1) 提供具有 CHA 骨架结构的硅铝酸盐沸石作为 CHA 分子筛；

2) 将所述 CHA 分子筛进行 NH_4^+ 或 H^+ 交换制得初交换 CHA 分子筛;

3) 利用液相离子交换法将铜源引入所述初交换 CHA 分子筛, 干燥、焙烧, 即制得所述的 Cu-CHA 分子筛。

11、根据权利要求 10 所述的制备方法, 其特征在于, 所述 Cu-CHA 分子筛中的铜含量为 1.65-3.05wt%。

12、根据权利要求 10 所述的制备方法, 其特征在于, 所述 CHA 分子筛的制备方法包括:

1) 将铝源、硅源、硼源、模板剂、碱和去离子水混合得到初混物;

2) 将步骤 1) 制得的初混物在自生压力下, 在 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 晶化 12~96 h, 即得所述 CHA 分子筛;

其中, 所述初混物中的 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、模板剂、 OH^- 和 H_2O 的摩尔比为: 1: 18-32: 0.8-1.7: 1.8-3.8: 2.4-6.5: 200-380;

所述模板剂选自 N,N,N-三甲基氢氧化金刚烷胺、苜基三甲基胺和胆碱中的至少一种。

13、根据权利要求 10 所述的制备方法, 其特征在于, 所述 CHA 分子筛为 SSZ-13 分子筛。

14、根据权利要求 10 所述的制备方法, 其特征在于, 所述铜源选自乙酸铜、硝酸铜和硫酸铜中的至少一种。

15、根据权利要求 10 所述的制备方法, 其特征在于, 所述液相离子交换的温度为 $20\sim 90^\circ\text{C}$ 。

16、根据权利要求 10 所述的制备方法, 其特征在于, 所述液相离子交换的时间为 0.5~24 h。

17、一种催化剂, 其特征在于, 包括 Cu-CHA 分子筛;

所述 Cu-CHA 分子筛选自权利要求 1-9 中任一项所述的 Cu-CHA 分子筛, 和根据权利要求 10-16 中任一项所述方法制备得到的 Cu-CHA 分子筛中的至少一种。

18、根据权利要求 17 所述的催化剂，其特征在于，其包括所述的 Cu-CHA 分子筛沉积在所述蜂窝状基材上，所述蜂窝状基材选自壁流式基材或流通式基材。

19、根据权利要求 17 所述的催化剂，其特征在于，其还包括粘结剂，所述
5 粘结剂为二氧化锆基粘结剂。

20、权利要求 17-19 中任一项所述的催化剂在氨选择性催化还原中的应用。

21、一种废气处理方法，包括使含 NO_x 燃烧废气与权利要求 17-19 中任一项所述的催化剂接触。

22、一种废气处理装置，其特征在于，其包含权利要求 17-19 中任一项所
10 述的催化剂，其中废气从柴油发动机输送到废气装置下游的位置，在此加入还原剂，并且包含了所加还原剂的废气流输送到权利要求 17-19 所述的催化剂。

1/2

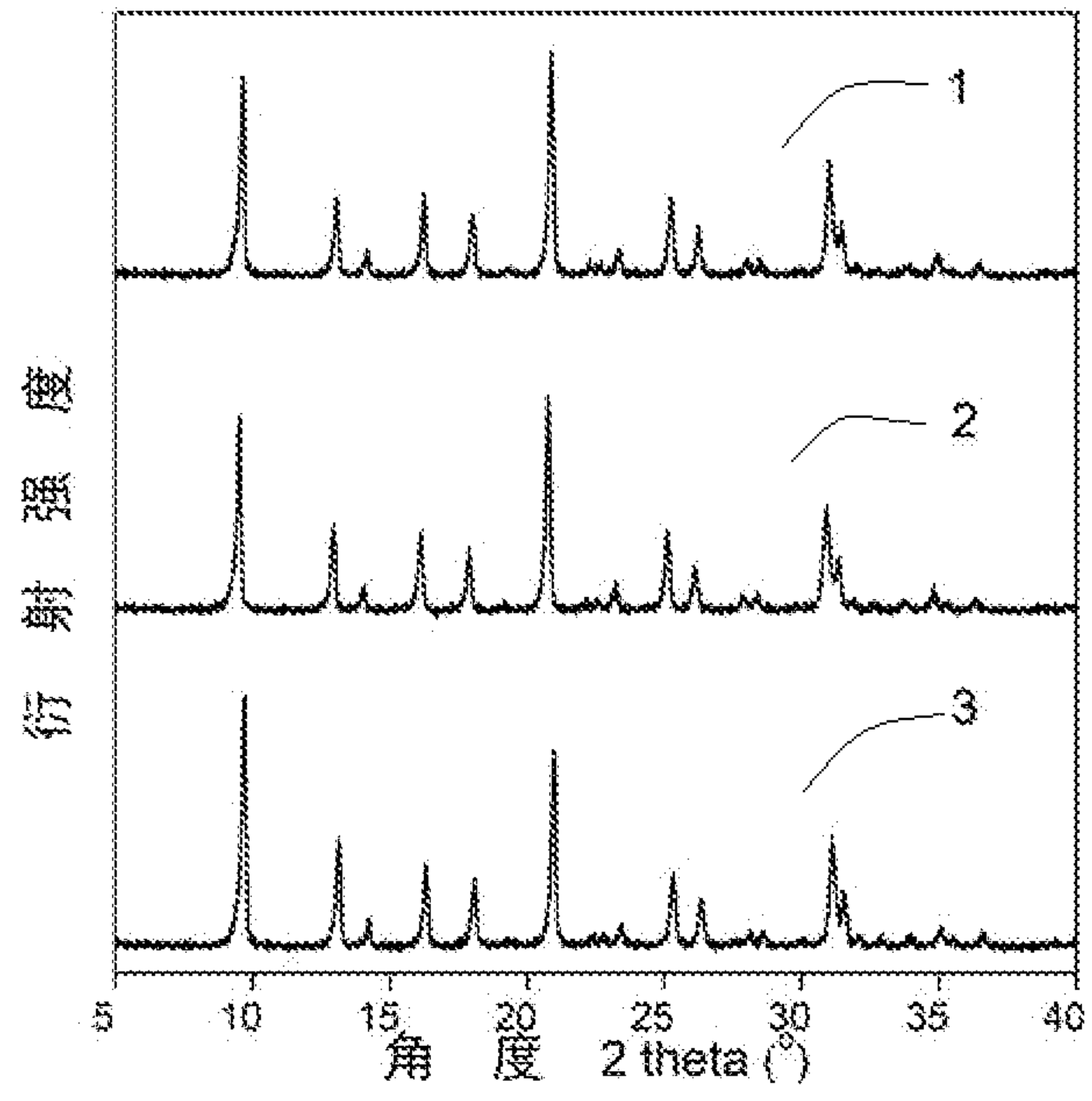


图 1

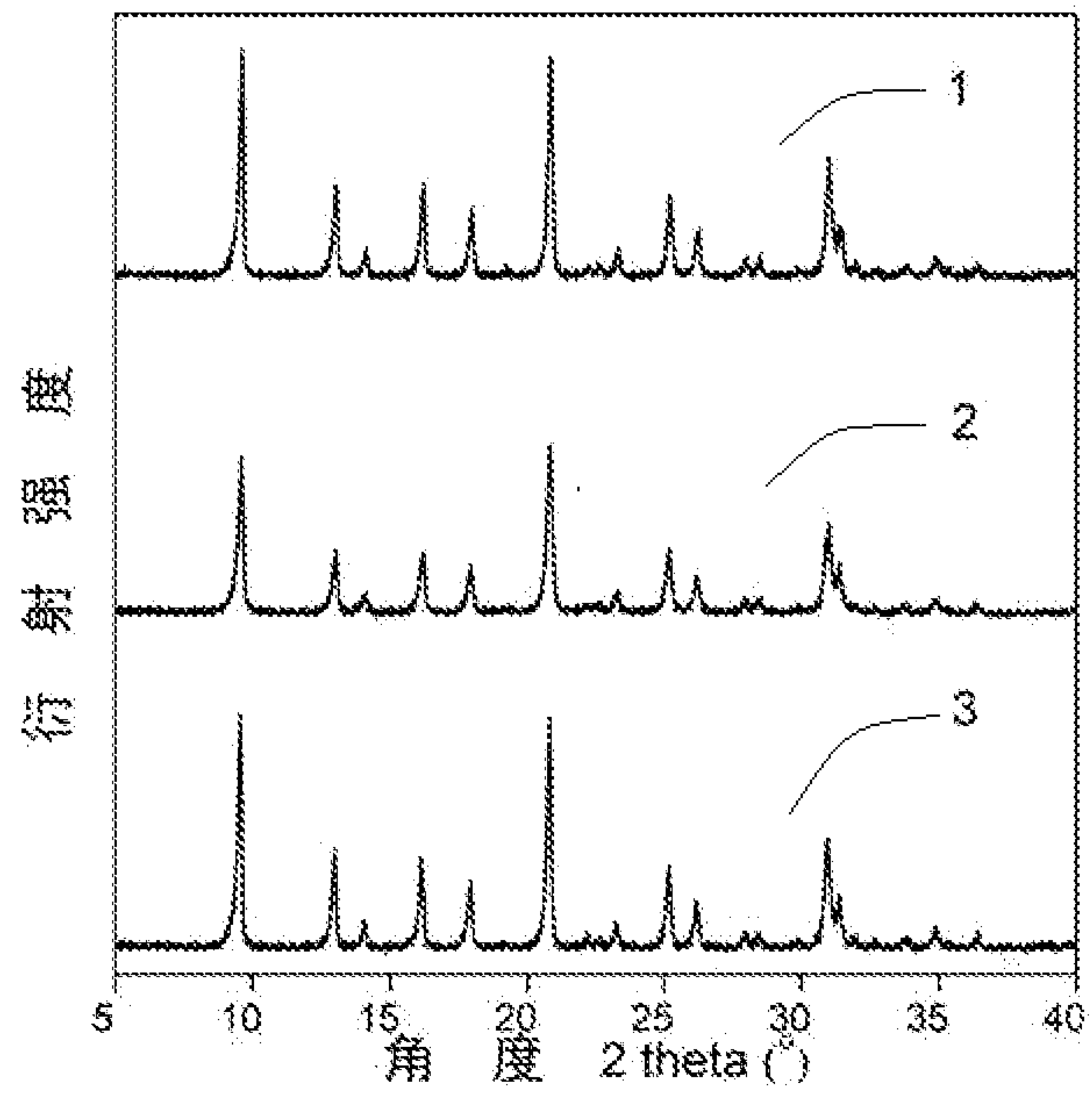


图 2

2/2

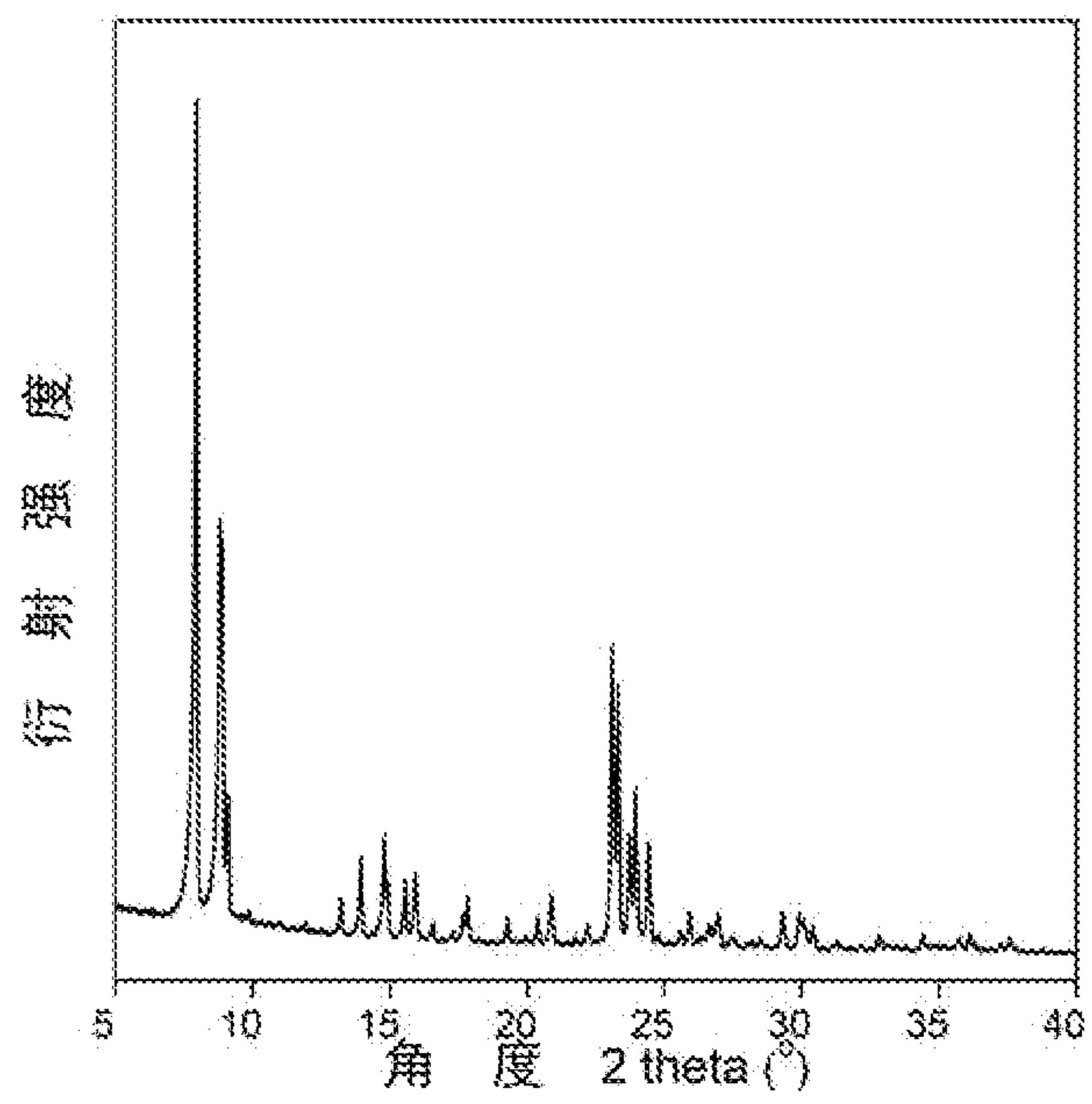


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/120867

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|---|--|---|
| B01J 29/72(2006.01)i; B01J 29/86(2006.01)i; B01D 53/94(2006.01)i; B01D 53/56(2006.01)i | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J; B01D | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS, VEN, CNKI, ISI Web of Science: 铜, Cu, 硼, CHA, SSZ, 菱沸石, 掺杂, 骨架, copper, boron, zeolite, molecular sieve | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | CN 106276952 A (BASF SE) 04 January 2017 (2017-01-04) description, paragraphs 2-6, 17-25, 40, 61, 119-120, 123, 131-134 | 1-22 |
| X | CN 109867294 A (NANKAI UNIVERSITY) 11 June 2019 (2019-06-11) description, paragraphs 5, 7, 12, 16-17, 20, 30, 35-36, 60, 64-67, Comparative example 1 | 1-22 |
| X | WO 2006060101 A2 (CHEVRON U.S.A. INC. et al.) 08 June 2006 (2006-06-08) description, page 2, line 16 to page 5, line 28 | 1-22 |
| A | CN 110215931 A (ANHUI ACTBLUE CO., LTD.) 10 September 2019 (2019-09-10) entire description | 1-22 |
| A | CN 107282096 A (CHINA CATALYST HOLDING CO., LTD.) 24 October 2017 (2017-10-24) entire description | 1-22 |
| A | EP 2653220 B1 (BASF CORPORATION) 07 December 2016 (2016-12-07) entire description | 1-22 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> | | |
| Date of the actual completion of the international search 07 July 2020 | | Date of mailing of the international search report 16 July 2020 |
| Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China | | Authorized officer |
| Facsimile No. (86-10)62019451 | | Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/120867

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | | | Publication date (day/month/year) |
|--|------------|----|-----------------------------------|-------------------------|--------------|----|-----------------------------------|
| CN | 106276952 | A | 04 January 2017 | JP | 2016026136 | A | 12 February 2016 |
| | | | | KR | 20120106960 | A | 27 September 2012 |
| | | | | EP | 2504097 | A1 | 03 October 2012 |
| | | | | ES | 2680671 | T3 | 10 September 2018 |
| | | | | KR | 101769564 | B1 | 21 August 2017 |
| | | | | US | 2015132215 | A1 | 14 May 2015 |
| | | | | BR | 112012012244 | A2 | 19 April 2016 |
| | | | | US | 9895684 | B2 | 20 February 2018 |
| | | | | US | 8883119 | B2 | 11 November 2014 |
| | | | | JP | 2013511462 | A | 04 April 2013 |
| | | | | WO | 2011064186 | A1 | 03 June 2011 |
| | | | | CN | 102665902 | A | 12 September 2012 |
| | | | | US | 2012244066 | A1 | 27 September 2012 |
| | | | | JP | 5833560 | B2 | 16 December 2015 |
| | | | | JP | 6328593 | B2 | 23 May 2018 |
| | | | | EP | 2504097 | B1 | 30 May 2018 |
| | | | | IN | 298509 | B | 06 July 2018 |
| | | | | IN | 201205342 | P4 | 28 February 2014 |
| | | | | ZA | 201204559 | A | 25 September 2013 |
| | | | | CN | 109867294 | A | 11 June 2019 |
| WO | 2006060101 | A2 | 08 June 2006 | EP | 1838420 | A2 | 03 October 2007 |
| | | | | EP | 1838420 | A4 | 11 January 2012 |
| | | | | KR | 101319715 | B1 | 17 October 2013 |
| | | | | WO | 2006060101 | A3 | 23 November 2006 |
| | | | | AU | 2005310231 | A1 | 08 June 2006 |
| | | | | JP | 2008521746 | A | 26 June 2008 |
| | | | | AU | 2005310231 | B2 | 03 March 2011 |
| | | | | KR | 20070087572 | A | 28 August 2007 |
| | | | | CA | 2589269 | A1 | 08 June 2006 |
| | | | | CN | 101098743 | A | 02 January 2008 |
| | | | | US | 2006115400 | A1 | 01 June 2006 |
| | | | | ZA | 200704954 | A | 25 September 2008 |
| | | | | CN | 110215931 | A | 10 September 2019 |
| CN | 107282096 | A | 24 October 2017 | None | | | |
| EP | 2653220 | B1 | 07 December 2016 | WO | 2008106518 | A2 | 04 September 2008 |
| | | | | US | 2015132206 | A1 | 14 May 2015 |
| | | | | WO | 2008106518 | A3 | 06 November 2008 |
| | | | | EP | 2117681 | A4 | 22 September 2010 |
| | | | | US | 2018056281 | A1 | 01 March 2018 |
| | | | | US | 9138732 | B2 | 22 September 2015 |
| | | | | JP | 2010519037 | A | 03 June 2010 |
| | | | | EP | 2653219 | A1 | 23 October 2013 |
| | | | | US | 2016101412 | A1 | 14 April 2016 |
| | | | | EP | 2117681 | A2 | 18 November 2009 |
| | | | | ES | 2618452 | T3 | 21 June 2017 |
| | | | | US | 2016101411 | A1 | 14 April 2016 |
| | | | | EP | 2656913 | A1 | 30 October 2013 |
| | | | | ES | 2618416 | T3 | 21 June 2017 |
| | | | | EP | 2653220 | A1 | 23 October 2013 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/120867

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|--|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| | | EP 2979758 A1 | 03 February 2016 |
| | | US 9162218 B2 | 20 October 2015 |
| | | US 2014219879 A1 | 07 August 2014 |
| | | US 9839905 B2 | 12 December 2017 |
| | | JP 5965501 B2 | 03 August 2016 |
| | | EP 2653219 B1 | 07 December 2016 |
| | | JP 2015131297 A | 23 July 2015 |
| | | US 2011268635 A1 | 03 November 2011 |
| | | JP 6325024 B2 | 16 May 2018 |
| | | US 2008202107 A1 | 28 August 2008 |
| | | US 8735311 B2 | 27 May 2014 |
| | | KR 101473030 B1 | 16 December 2014 |
| | | PL 2656913 T3 | 29 September 2017 |
| | | US 8119088 B2 | 21 February 2012 |
| | | US 7998423 B2 | 16 August 2011 |
| | | US 2013195731 A1 | 01 August 2013 |
| | | KR 20100014604 A | 10 February 2010 |
| | | RU 2449834 C2 | 10 May 2012 |
| | | EP 2656913 B1 | 07 December 2016 |
| | | CN 101674876 A | 17 March 2010 |
| | | US 10654031 B2 | 19 May 2020 |
| | | RU 2009135862 A | 10 April 2011 |
| | | CN 101674876 B | 04 July 2012 |
| | | US 9656254 B2 | 23 May 2017 |
| | | US 2015139897 A1 | 21 May 2015 |
| | | JP 5592653 B2 | 17 September 2014 |
| | | ES 2618458 T3 | 21 June 2017 |
| | | JP 2017013057 A | 19 January 2017 |
| | | MY 150864 A | 14 March 2014 |

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/120867

| | | |
|---|---|--------------------------------------|
| A. 主题的分类 B01J 29/72(2006.01)i; B01J 29/86(2006.01)i; B01D 53/94(2006.01)i; B01D 53/56(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类 | | |
| B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B01J; B01D 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, VEN, CNKI, ISI Web of Science:铜, Cu, 硼, CHA, SSZ, 菱沸石, 掺杂, 骨架, copper, boron, zeolite, molecular sieve | | |
| C. 相关文件 | | |
| 类型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落 | 相关的权利要求 |
| X | CN 106276952 A (巴斯夫欧洲公司) 2017年 1月 4日 (2017 - 01 - 04) 说明书第2-6、17-25、40、61、119-120、123、131-134段 | 1-22 |
| X | CN 109867294 A (南开大学) 2019年 6月 11日 (2019 - 06 - 11) 说明书第5、7、12、16-17、20、30、35-36、60、64-67段, 比较例1 | 1-22 |
| X | WO 2006060101 A2 (CHEVRON U. S. A. INC. 等) 2006年 6月 8日 (2006 - 06 - 08) 说明书第2页第16行-第5页第28行 | 1-22 |
| A | CN 110215931 A (安徽艾可蓝环保股份有限公司) 2019年 9月 10日 (2019 - 09 - 10) 说明书全文 | 1-22 |
| A | CN 107282096 A (中触媒新材料股份有限公司) 2017年 10月 24日 (2017 - 10 - 24) 说明书全文 | 1-22 |
| A | EP 2653220 B1 (BASF CORPORATION) 2016年 12月 7日 (2016 - 12 - 07) 说明书全文 | 1-22 |
| <input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。 | | |
| * 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件 | | |
| 国际检索实际完成的日期 2020年 7月 7日 | | 国际检索报告邮寄日期 2020年 7月 16日 |
| ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451 | | 授权官员 王晓明 电话号码 86-(10)-53962746 |

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/120867

| 检索报告引用的专利文件 | | | 公布日 (年/月/日) | 同族专利 | | | 公布日 (年/月/日) |
|-------------|------------|----|----------------|------|--------------|----|----------------|
| CN | 106276952 | A | 2017年 1月 4日 | JP | 2016026136 | A | 2016年 2月 12日 |
| | | | | KR | 20120106960 | A | 2012年 9月 27日 |
| | | | | EP | 2504097 | A1 | 2012年 10月 3日 |
| | | | | ES | 2680671 | T3 | 2018年 9月 10日 |
| | | | | KR | 101769564 | B1 | 2017年 8月 21日 |
| | | | | US | 2015132215 | A1 | 2015年 5月 14日 |
| | | | | BR | 112012012244 | A2 | 2016年 4月 19日 |
| | | | | US | 9895684 | B2 | 2018年 2月 20日 |
| | | | | US | 8883119 | B2 | 2014年 11月 11日 |
| | | | | JP | 2013511462 | A | 2013年 4月 4日 |
| | | | | WO | 2011064186 | A1 | 2011年 6月 3日 |
| | | | | CN | 102665902 | A | 2012年 9月 12日 |
| | | | | US | 2012244066 | A1 | 2012年 9月 27日 |
| | | | | JP | 5833560 | B2 | 2015年 12月 16日 |
| | | | | JP | 6328593 | B2 | 2018年 5月 23日 |
| | | | | EP | 2504097 | B1 | 2018年 5月 30日 |
| | | | | IN | 298509 | B | 2018年 7月 6日 |
| | | | | IN | 201205342 | P4 | 2014年 2月 28日 |
| | | | | ZA | 201204559 | A | 2013年 9月 25日 |
| CN | 109867294 | A | 2019年 6月 11日 | 无 | | | |
| WO | 2006060101 | A2 | 2006年 6月 8日 | EP | 1838420 | A2 | 2007年 10月 3日 |
| | | | | EP | 1838420 | A4 | 2012年 1月 11日 |
| | | | | KR | 101319715 | B1 | 2013年 10月 17日 |
| | | | | WO | 2006060101 | A3 | 2006年 11月 23日 |
| | | | | AU | 2005310231 | A1 | 2006年 6月 8日 |
| | | | | JP | 2008521746 | A | 2008年 6月 26日 |
| | | | | AU | 2005310231 | B2 | 2011年 3月 3日 |
| | | | | KR | 20070087572 | A | 2007年 8月 28日 |
| | | | | CA | 2589269 | A1 | 2006年 6月 8日 |
| | | | | CN | 101098743 | A | 2008年 1月 2日 |
| | | | | US | 2006115400 | A1 | 2006年 6月 1日 |
| | | | | ZA | 200704954 | A | 2008年 9月 25日 |
| CN | 110215931 | A | 2019年 9月 10日 | 无 | | | |
| CN | 107282096 | A | 2017年 10月 24日 | 无 | | | |
| EP | 2653220 | B1 | 2016年 12月 7日 | WO | 2008106518 | A2 | 2008年 9月 4日 |
| | | | | US | 2015132206 | A1 | 2015年 5月 14日 |
| | | | | WO | 2008106518 | A3 | 2008年 11月 6日 |
| | | | | EP | 2117681 | A4 | 2010年 9月 22日 |
| | | | | US | 2018056281 | A1 | 2018年 3月 1日 |
| | | | | US | 9138732 | B2 | 2015年 9月 22日 |
| | | | | JP | 2010519037 | A | 2010年 6月 3日 |
| | | | | EP | 2653219 | A1 | 2013年 10月 23日 |
| | | | | US | 2016101412 | A1 | 2016年 4月 14日 |
| | | | | EP | 2117681 | A2 | 2009年 11月 18日 |
| | | | | ES | 2618452 | T3 | 2017年 6月 21日 |
| | | | | US | 2016101411 | A1 | 2016年 4月 14日 |
| | | | | EP | 2656913 | A1 | 2013年 10月 30日 |
| | | | | ES | 2618416 | T3 | 2017年 6月 21日 |
| | | | | EP | 2653220 | A1 | 2013年 10月 23日 |

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/120867

| 检索报告引用的专利文件 | 公布日 (年/月/日) | 同族专利 | 公布日 (年/月/日) |
|-------------|----------------|------------------|----------------|
| | | EP 2979758 A1 | 2016年 2月 3日 |
| | | US 9162218 B2 | 2015年 10月 20日 |
| | | US 2014219879 A1 | 2014年 8月 7日 |
| | | US 9839905 B2 | 2017年 12月 12日 |
| | | JP 5965501 B2 | 2016年 8月 3日 |
| | | EP 2653219 B1 | 2016年 12月 7日 |
| | | JP 2015131297 A | 2015年 7月 23日 |
| | | US 2011268635 A1 | 2011年 11月 3日 |
| | | JP 6325024 B2 | 2018年 5月 16日 |
| | | US 2008202107 A1 | 2008年 8月 28日 |
| | | US 8735311 B2 | 2014年 5月 27日 |
| | | KR 101473030 B1 | 2014年 12月 16日 |
| | | PL 2656913 T3 | 2017年 9月 29日 |
| | | US 8119088 B2 | 2012年 2月 21日 |
| | | US 7998423 B2 | 2011年 8月 16日 |
| | | US 2013195731 A1 | 2013年 8月 1日 |
| | | KR 20100014604 A | 2010年 2月 10日 |
| | | RU 2449834 C2 | 2012年 5月 10日 |
| | | EP 2656913 B1 | 2016年 12月 7日 |
| | | CN 101674876 A | 2010年 3月 17日 |
| | | US 10654031 B2 | 2020年 5月 19日 |
| | | RU 2009135862 A | 2011年 4月 10日 |
| | | CN 101674876 B | 2012年 7月 4日 |
| | | US 9656254 B2 | 2017年 5月 23日 |
| | | US 2015139897 A1 | 2015年 5月 21日 |
| | | JP 5592653 B2 | 2014年 9月 17日 |
| | | ES 2618458 T3 | 2017年 6月 21日 |
| | | JP 2017013057 A | 2017年 1月 19日 |
| | | MY 150864 A | 2014年 3月 14日 |